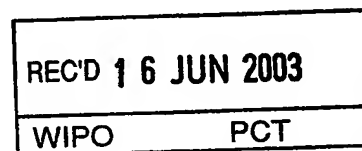




별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.



출원 번호 : 10-2002-0030000
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 05월 29일
Date of Application MAY 29, 2002

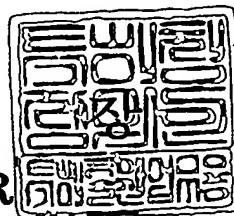
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2003 년 05 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.05.29
【발명의 명칭】	고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-042182-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종훈
【성명의 영문표기】	KIM, JONG HUN
【주민등록번호】	721102-1231746
【우편번호】	305-752
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 8-2 송강청솔아파트 101동 1507호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우부곤
【성명의 영문표기】	WOO, BOO GON
【주민등록번호】	650525-1380714
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박은덕
【성명의 영문표기】	PARK, EUN DUCK

【주민등록번호】	710729-1804316
【우편번호】	405-732
【주소】	인천광역시 남동구 구월1동 258 팬더아파트 4동 510호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍미정
【성명의 영문표기】	HONG,MI JEUNG
【주민등록번호】	760402-2822615
【우편번호】	305-804
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 140-9
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	2 면 2,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	5 항 269,000 원
【합계】	300,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것으로, 특히 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 에스테르 교환반응하여 제조된 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합, 및 단시간 내의 고상중합 과정을 거쳐 분자량을 증대시키는, 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 축합중합을 도입하여 에스테르 교환반응 결과 수득한 폴리카보네이트 프리폴리머, 중합도 3 미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트 내에 존재하는 아릴카보네이트의 물분율을 낮춰 고상중합 후 폴리카보네이트의 분자량 증가를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 동일한 분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있다. 또한 본 발명은 유독물질인 포스젠을 사용하지 않아 위험성이 없고, 품질 저하를 방지할 수 있으며, 사출 및 압출용으로 사용가능한 고분자량의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

폴리카보네이트, 에스테르 교환반응, 축합중합, 결정화, 고상중합

【명세서】**【발명의 명칭】**

고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE}

【도면의 간단한 설명】

도1은 본 발명에 따라 축합중합 반응 후, 고상중합 반응을 실시하여 제조한 폴리카보네이트(a)와 종래의 제조방법에 따라 축합중합 반응을 실시하지 않고, 고상중합 반응을 실시하여 제조한 폴리카보네이트(b)의 분자량 증가를 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

《> 본 발명은 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 축합중합을 통하여 에스테르 교환반응 결과 수득한 폴리카보네이트 프리폴리머, 중합도 3 미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트 내에 존재하는 아릴 카보네이트의 물분율을 낮춤으로써 고상중합 후 폴리카보네이트의 분자량 증가를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 동일한 분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다.

- <3> 폴리카보네이트 수지는 내열성, 내충격성, 기계적 강도, 투명성 등이 매우 우수하여, 콤팩트디스크, 투명 쉬트, 포장재, 자동차 범퍼, 자외선차단 필름 등의 제조에 광범위하게 사용되고 있으며, 그 수요량이 급속히 증가하고 있다.
- <4> 종래 폴리카보네이트 수지의 생산공정으로는 포스젠을 사용하는 계면중합공정과 포스젠을 사용하지 않는 용융중합공정 및 고상중합공정으로 나눌 수 있다.
- <5> 계면중합공정은 비스페놀에이와 같은 아로마틱 하이드록시 화합물의 수용액과 기상의 포스젠을 유기용매 내에서 혼합하여 수용액층과 유기용매층 사이의 계면에서 중합반응이 진행되도록 하는 공정이다. 상기 공정은 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 연속공정으로 비교적 쉽게 생산할 수 있으나, 유독한 독가스와 공해 물질인 염소계 유기용매를 사용하므로 위험성이 매우 크고, 이에 따른 막대한 설비비가 요구된다는 문제점이 있다. 한편, 용융중합공정은 원료 단량체를 용융시킨 상태에서 중합을 진행하는 방법으로, 유독 물질을 사용하지 않아 위험성이 적다는 장점이 있지만, 고분량의 사출 및 압출용 폴리카보네이트를 생산하기 위해서는 고점도의 반응물 처리시 고온, 고진공의 설비가 필요할 뿐 아니라, 이에 따라 품질이 저하된다는 문제점이 있다. 또한, 고상중합공정은 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화시킨 후, 용융 온도보다 낮은 범위의 온도에서 중합 반응을 진행하는 방법으로, 유독 물질을 사용하지 않으며, 고상에서 반응이 진행되므로 품질 저하를 방지할 수 있다.
- <6> 하지만, 현재 보고되어 있는 고상중합공정(미국특허 제 4,948,871호, 및 미국특허 제 5,214,073호)은 비교적 저분자량(중량평균분자량: 2,000~20,000 g/mol, 실시예 최대 분자량; 15,000 g/mol)의 결정성 프리폴리머와 함께 존재하는 중합도 3

미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트의 제거공정 없이 그대로 결정화공정 및 고상중합 공정을 거침으로써 아로마틱 하이드록시 그룹과 아릴카보네이트 그룹간의 큰 몰비차로 인해, 고상중합시 8 시간 이상의 운전 후에도 분자량이 최대 38,800 g/mol에 머물 수밖에 없다는 문제점이 있다. 또한, 이러한 몰비차는 폴리카보네이트 수지의 물성 증가를 위해 프리폴리머의 분자량이 커짐에 따라 비례하여 증가되도록 되어 있어서, 물성면에서는 효과가 있더라도 상기와 마찬가지로 이유로 고상중합시 분자량 증대에 악영향을 미치게 된다. 또 다른 고상중합공정(미국특허 제 5,717,056호, 및 미국특허 제 5,905,135호)도 상기와 같은 이유로 비교적 저분자량(점도평균분자량: 4,800~18,000 g/mol)의 결정성 프리폴리머를 사용하여 고상중합을 실시하게 되어, 촉매를 보충한 후, 10 시간의 운전을 거친 후에도 분자량 증가가 최대 31,000 g/mol에 불과하다는 문제점이 있다.

<7> 따라서, 위험성이 없고, 품질 저하를 방지할 수 있으며, 고분자량의 폴리카보네이트를 단시간 내에 제조할 수 있는 폴리카보네이트의 제조방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 에스테르 교환반응으로 제조된 폴리카보네이트 프리폴리머, 중합도 3 미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트 내에 존재하는 아릴카보네이트의 몰분율을 낮춰 고상중합 후 폴리카보네이트의 분자량 증가를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 동일한 분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<9> 본 발명의 다른 목적은 유독물질인 포스젠을 사용하지 않아 위험성이 없고, 품질 저하를 방지할 수 있으며, 사출 및 압출용으로 사용가능한 고분자량의 폴리카보네이트를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 있어서,

<11> a) 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 용융 및 에스테
 <12> 르 교환반응하여 중량평균분자량이 1,500~15,000 g/mol인 저분자량의 비
 <13> 결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하는 단계;

<14> b) 상기 a)단계의 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중
 <15> 합하여 중량평균분자량이 20,000~30,000 g/mol인 중분자량의 비결정성
 <16> 폴리카보네이트를 제조하는 단계;

<17> c) 상기 b)단계의 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 용매유도 결정화
 <18> 방법으로 결정성 폴리카보네이트로 제조하는 단계; 및

<19> d) 상기 c)단계의 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 중량평균분자량이
 <20> 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는 단계
 <21> 를 포함하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공한다.

<22> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<23> 본 발명자들은 폴리카보네이트의 분자량을 단시간 내에 크게 향상시킬 수 있는 방
 법에 대하여 연구하던 중, 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 에

스테르 교환반응에 의해 제조된 중량평균분자량이 1,500~15,000 g/mol인 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합하여 에스테르 교환반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물을 제거한 결과, 전체 말단기 중에 차지하는 아릴카보네이트의 몰분율이 약 50.0~50.2 %로 낮아지고, 이로써 고상중합 단계에서 중량평균분자량이 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 제조할 수 있었다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면 종래의 제조방법과 비교하여 동일한 분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는데 소요되는 시간을 현저히 단축할 수 있었다. 따라서, 본 발명자들은 상기와 같은 이유를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<24> 본 발명은 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 용융 및 에스테르 교환반응하여 제조된 중량평균분자량이 1,500~15,000 g/mol인 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합하여 에스테르 교환반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물을 제거하여 중량평균분자량이 20,000~30,000 g/mol인 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하고, 상기 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 용매유도 결정화 방법에 의해 분자상의 결정성 아로마틱 폴리카보네이트를 제조한 후, 고상 중합에 의하여 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간 내에 제조하는 것을 특징으로 한다.

<25> 본 발명은 축합중합 과정을 실시하여 에스테르 교환반응으로 수득한 폴리카보네이트 프리폴리머, 중합도 3 미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트 내에 존재하는 아릴카보네이트의 몰분율을 낮춤으로써 고상중합 후 폴리카보네이트의 분자량 증가를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 동일한 분자량의 폴리카보네이트를 제

조하는데 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있다. 또한 본 발명은 유독물질인 포스젠을 사용하지 않아 위험성이 없으며, 품질 저하를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 사출 및 압출용으로 사용가능한 고분자량의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.

<26> 본 발명의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<27> 제 1 공정 : 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머 제조

<28> 본 단계는 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 용융 및 에스테르 교환반응하여 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하는 단계이다. 상기 에스테르 교환반응 공정에 따른 반응결과물로는 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머 이외에, 에스테르 교환반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트와 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물이 있다.

<29> 본 발명에 사용되는 디알킬(아릴)카보네이트는 디페닐카보네이트 (diphenyl-carbonate), 비스클로로페닐카보네이트(bis-chlorophenyl-carbonate), 메타크레실카보네이트(m-cresyl-carbonate), 디나프틸카보네이트(dinaphthyl-carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl-carbonate), 또는 디시클로헥실카보네이트(dicyclohexyl-carbonate) 등을 사용할 수 있다.

<30> 본 발명에 사용되는 아로마틱 하이드록시 화합물은 비스하이드록시페닐메탄 (bis(4-hydroxy phenyl)-methane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판 (2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)-propane), 1,4-디하이드록시-3-메틸벤젠

(1,4-dihydroxy-3-methyl-benzene), 또는 비스(4-하이드록시페닐)설파이드
(bis(4-hydroxyphenyl)sulfide) 등을 사용할 수 있다.

- <31> 또한, 본 단계의 에스테르 교환반응시 상기 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물은 1:1 내지 1.1:1의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 혼합되는 몰비의 범위를 벗어날 경우에는 제조된 폴리카보네이트 프리폴리머의 분자량이 낮아지며, 혼합되는 몰비의 범위를 크게 벗어날 경우에는 반응이 초기에 정지되는 문제점이 있다.
- <32> 상기와 같은 몰비로 혼합된 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 반응기에 투입한 후, 에스테르 교환반응 촉매를 주입할 수 있다. 그 예로는 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide), 포타슘하이드록사이드(potassium hydroxide), 리튬 하이드록사이드(lithium hydroxide), 소듐카보네이트(sodium carbonate), 포타슘카보네이트(potassium carbonate), 또는 리튬카보네이트(lithium carbonate) 등의 알칼리메탈계 촉매, 테트라메틸암모늄하이드록사이드($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) 또는 테트라부틸암모늄하이드록사이드($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$) 등의 질소염기 촉매, 또는 보릭산 또는 인산의 산촉매가 있다.
- <33> 에스테르 교환반응에 사용되는 반응기는 환류탑과 응축기가 있는 일반적인 교반형 반응기가 좋다. 우선, 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 1:1 내지 1.1:1의 몰비로 혼합하여, 질소분위기 하에서 150~200 °C로 유지되고 있는 용융조에서 승온하여 용융시킨다. 용융을 마친 후, 자켓온도가 180~250 °C로 유지되고 있는 교반형 반응기내로 원료를 투입한다. 이때, 고온의 반응물이 산소와 접촉하는 것을 방지하기 위하여 반응기 내부 공기를 질소로 치환한다. 반응원료 투입 후, 에스테르 교환반응 촉매를 주입하여 반응을 시작한다. 질소분위기 하의 상압 또는 가압 상태에서 어느

정도 반응시킨 후, 1~100 mmHg의 감압하에서 반응 중 생성되는 페놀과 같은 반응 부산물을 기화시켜 제거하면서 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조한다. 이때 기화되는 반응 부산물과 함께 반응원료인 디알킬(아릴)카보네이트가 함께 기화될 수 있으므로, 이들은 반응기에 부착된 환류탑에서 응축시켜 반응기로 환류시키고, 환류탑에서 액화하지 않은 반응 부산물만 응축기에서 응축시켜 반응기 밖으로 추출하여 제거한다.

<34> 본 단계의 에스테르 교환반응에 따른 최종 산물인 저분자량의 폴리카보네이트에는 종래의 공정과 마찬가지로 반응에 참여하지 않은 미반응 디알킬(아릴)카보네이트와 소량의 중합도 3 미만의 반응부산물이 존재하게 된다.

<35> 상기와 같은 공정으로 제조된 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머는 1,500~15,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖는 것이 바람직하다.

<36> 제 2 공정 : 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트 제조

<37> 본 단계는 상기 제1공정을 통하여 제조된 중량평균분자량이 1,500~15,000 g/mol인 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합하여, 상기 제1공정의 에스테르 교환 반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물과 반응 도중 새로이 발생하는 페놀과 같은 반응부산물을 고온의 감압 조건에 의해 제거하거나, 상압 조건에서의 질소주입에 의해 제거하고, 분자량이 증대된 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계이다.

<38> 축합반응시 반응 부산물인 페놀 이외에 상대적으로 끓는점이 낮아 반응에 참여하지 못한 미반응 상태의 디알킬(아릴)카보네이트와 중합도 3 미만의 반응부산물이 페놀과 함께 기화하여 반응기 밖으로 추출되고, 이와 같은 현상은 종래 공정(미국특허 제

4,948,871호, 및 미국특허 제 5,214,073호)과 비교해 볼 때, 고상중합시 폴리카보네이트의 분자량 증대를 촉진시키는 효과가 있다. 또한, 종래의 공정에서는 에스테르 교환반응 단계에서 과량으로 사용된 디아릴카보네이트 및 중합도 3 미만의 반응부산물이 본 발명에서와 같이 고상중합 전에 축합중합 단계를 거쳐 제거되지 않을 뿐만 아니라, 결과적으로 프리폴리머의 분자량 증가에 따라, 생성된 프리폴리머 말단의 아릴카보네이트와 아로마틱 하이드록시 그룹의 몰비차가 커지게 되어, 이후 고상중합에서 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 장시간이 요구된다. 즉, 프리폴리머의 분자량이 증가할수록 말단기의 아릴카보네이트가 하기의 식과 같이 더욱더 과량으로 존재하게 되어 분자량 증가에 악영향을 가져온다.

<39> $2,000 \leq M_w \leq 5,000$ 일 때, $50 < X \leq 100$,

<40> $5,000 \leq M_w \leq 20,000$ 일 때, $0.002M_w + 40 \leq X \leq 100$

<41> (M_w : 프리폴리머의 분자량, X : 전체말단기에 포함된 아릴카보네이트의 몰분율)

<42> 본 발명에서는 상기와 같은 종래의 공정과 달리, 축합중합 단계를 통하여 에스테르 교환반응에서 다소 과량으로 투입되어 반응 종료 후 존재하는 미반응 디알킬(아릴)카보네이트와 중합도 3 미만의 반응부산물이 미리 제거된다. 결과적으로, 전체반응물 말단의 관능기들 중 알킬(아릴)카보네이트 그룹에 대한 아로마틱 하이드록시 화합물 그룹의 몰비를 r 이라고 할 때, 고상중합시의 중합도 X_n 은 하기와 같은 수학식 1로 나타낼 수 있다.

<43> [수학식 1]

<44>

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

<45>

이때, 반응도(extent of reaction)인 p 가 1.0의 값을 가지면, 상기 수학식 1은 하기의 수학식 2로 나타낼 수 있게 되어, r 을 1.0에 가까운 값으로 조절하여, 중합도를 짧은 시간 내에 극대화시킬 수 있다.

<46>

[수학식 2]

<47>

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

<48>

본 발명은 상기 제1공정에서 제조된 비결정성의 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합 중합하여 r 의 값이 구체적으로 하기와 같은 범위로 조절되어, 고상중합시 중합도의 극대화가 단시간 내에 이루어진다.

<49>

$$0.9901 \leq r < 1.000$$

<50>

일례로, 분자량이 40,000인 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는데 걸리는 종래 방법의 고상중합 시간은 8 시간 이상이 걸리는데 반해, 본 발명의 고상중합 시간은 1 시간 반 정도만이 소요되어, 5 배 이상의 시간을 단축할 수 있는 효과가 있다.

<51>

본 발명의 축합중합시 일반적인 축합 반응기는 모두 사용가능하며, 그 예로는 로테이팅 디스크 반응기(rotating disk reactor), 또는 로테이팅 케이지 반응기(rotating cage reactor)가 있으며, 그 외에도 썬필름 반응기(Thin film reactor)를 사용할 수 있다.

<52> 이때 반응온도는 180~400 ℃가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 200~350 ℃인 것이다. 또한, 축합중합 반응은 에스테르 교환반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물과 새로이 발생하는 반응부산물인 페놀을 상기와 같은 고온의 반응온도와 0~50 mmHg의 감압 하에서, 더욱 바람직하게는 0~20 mmHg의 감압 하에서 제거하면서 실시될 수 있으며, 감압 대신 질소주입에 의하여 반응 부산물을 제거하면서 실시될 수도 있다. 이때 주입되는 질소량은 0.1 Nm³/kg·h 이상인 것이 바람직하다. 반응시간은 반응조건에 따라 변화할 수 있지만, 일반적으로 2~120 분 정도가 좋다.

<53> 상기와 같은 공정으로 제조된 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머는 20,000~30,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖는 것이 바람직하다.

<54> 제 3 공정 : 결정성 폴리카보네이트 제조

<55> 본 단계는 상기 제2공정에서 제조된 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 용매유도 결정화 방법에 의해 분말상의 결정성 아로마틱 폴리카보네이트를 제조하는 단계이다.

<56> 상기 결정성 폴리카보네이트는 하기와 같은 일반적인 용매유도 결정화 방법으로 제조될 수 있다(Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Donald G. Legrand, John T. Bendler, Marcel Dekker, Inc., 2000). 상기 용매유도 결정화 방법으로는 첫째로, 고온 또는 저온에서 상기 제2공정에서 제조된 중분자량의 비결정 폴리카보네이트를 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란 등의 용매에 0.01~0.5 g/mL의 농도가 되도록 용해시킨 후, 메탄올, 물 등의 비용매를 사용하여 침전시켜 결정성 폴리카보네이트를 제조하는 것이다. 둘째로, 상기 첫 번째 방법에서와 같은 용매에 중분자량의

폴리카보네이트를 용해시킨 후, 용매를 증발시켜 결정성 폴리카보네이트를 제조하는 것이다. 셋째로, 용융 상태 혹은 고체 상태의 비결정성 폴리카보네이트를 액상 혹은 기상의 아세톤, 초임계 이산화탄소 등과 같은 난용매에 상온 혹은 고온에서 팽윤시켜 결정성 폴리카보네이트를 제조하는 것이다.

<57> 상기와 같은 공정으로 제조된 결정성 폴리카보네이트의 평균입경은 0.01~5.0 μm 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 평균입경이 0.05~3.0 μm 인 것이다.

<58> 제 4 공정: 고분자량의 결정성 폴리카보네이트 제조

<59> 본 단계는 상기 제3공정에서 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 중량평균분자량이 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 결정성 폴리카보네이트를 단시간 내에 제조하는 단계이다.

<60> 상기 제3공정에서 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상중합 반응기에 주입하고, 질소를 지속적으로 주입해 주거나, 또는 0~50 mmHg의 감압 하, 바람직하게는 0~20 mmHg의 감압 하에서 중합을 진행하여 반응 부산물을 제거하여 중량평균분자량이 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조한다. 이때, 상기 결정성 폴리카보네이트는 고상중합 전에 분쇄하여 사용할 수도 있으며, 분쇄하지 않고 사용할 수도 있다. 고상중합 온도(T_p)는 다음 범위를 만족할 수 있도록 등온 또는 승온하여 고상중합을 진행한다.

<61>
$$T_m - 50 \leq T_p < T_m$$
 (T_m = 용융온도)

- <62> 상기와 같은 단계를 거쳐 제조된 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 35,000~200,000 g/mol의 중량평균분자량으로 사출 및 압출용으로 사용할 수 있으며, 종래의 방법과 비교하여 5 배 이상 고상중합 시간을 단축하여 단시간 내에 제조될 수 있다.
- <63> 또한 본 발명에 따르면 상기 고상중합에 소요되는 총 시간은 2 시간 미만으로 중량평균분자량이 40,000 g/mol 이상인 고분자량의 폴리카보네이트를 종래의 공정 시간의 1/3~1/5 시간 내에 제조할 수 있다.
- <64> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <65> [실시예]
- <66> 실시예 1
- <67> (저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머 제조)
- <68> 디페닐카보네이트와 비스페놀에이를 1.05:1의 몰비로 혼합하여 질소분위기 하에서 반응기 내로 주입한 후, 교반과 함께 재킷 온도 230 °C에서 5 분간 반응시켰다. 그 다음, 1~4 mmHg의 감압 하에 30 분간 에스테르 교환반응하여 중량평균분자량이 8,200 g/mol인 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하였다.
- <69> (중분자량의 비결정성 폴리카보네이트 제조)
- <70> 로테이팅 디스크 반응기에 상기 제조된 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 주입하고, 질소 가스를 지속적으로 주입하면서 폴리카보네이트의 축합중합 반응을 80 분간 진행하여 중량평균분자량이 24,000 g/mol인 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<71> (결정성 폴리카보네이트 제조)

<72> 상온에서 상기 제조된 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 클로로포름에 0.1 g/mL의 농도가 되도록 용해시키고, 여기에 200 %의 메탄올을 비용매로 사용하여 분말상의 결정성 폴리카보네이트를 침전물로 수득하였다. 이때 결정성 폴리카보네이트의 평균 입경은 0.2 μm 였고, 시차주사열량계를 사용하여 측정한 결정화도는 21.1%였다.

<73> (고분자량의 결정성 폴리카보네이트 제조)

<74> 상기 제조된 분말상의 결정성 폴리카보네이트를 별도의 분쇄 과정 없이 고상중합 반응기에 주입하고, 질소를 분당 3 L의 속도로 지속적으로 주입하면서 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 동온 조건에서 고상중합 반응을 진행하였다. 그 결과, 반응 10 시간 후 중량평균분자량이 92,700 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다(도 1, a).

<75> 비교예 1

<76> (결정성 폴리카보네이트 제조)

<77> 상기 실시예 1에서 축합중합 단계를 거치지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 분말상의 결정성 폴리카보네이트를 제조하였다. 이때 평균 입경은 0.15 μm 였고, 결정화도는 26.1%였다.

<78> (고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조)

<79> 상기 제조된 분말상의 결정성 폴리카보네이트를 실시예 1과 동일한 방법으로 고상 중합하여 반응 10 시간 후, 중량평균분자량이 24,000 g/mol인 폴리카보네이트 수지를 제조하였다(도 1, b).

<80> 비교예 2

<81> (고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조)

<82> 상기 비교예 1에서 고상중합 반응 중 발생하는 반응 부산물을 감압 조건 하에 제거한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 중량평균분자량이 17,800 g/mol인 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<83> 실시예 2

<84> (중분자량의 비결정성 폴리카보네이트 제조)

<85> 상기 실시예 1에서 축합중합 반응기로 고분자 중합용 선팅름 반응기(thin film reactor)를 사용하고, 1~10 mmHg의 감압 하, 270 °C도에서 용융된 프리폴리머를 재순환시키며 30 분 동안 축합중합 반응을 진행한 결과, 중량평균분자량이 26,000 g/mol인 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<86> (결정성 폴리카보네이트 제조)

<87> 상기 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시한 결과 결정화도가 20.3%인 결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<88> (고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조)

<89> 상기 결정성 폴리카보네이트를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합 반응하여, 반응 10시간 후 중량평균분자량이 100,800 g/mol인 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<90> 실시예 3

<91> (고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조)

<92> 상기 실시예 1에서 고상중합 과정 중 발생하는 반응 부산물을 200 ℃, 1 mmHg의 감압 하에 제거한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 반응 10 시간 후, 중량평균분자량이 69,500 g/mol인 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<93> 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 또는 2를 통하여, 본 발명에 따라 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합 반응한 후, 고상중합 반응한 실시예 1 내지 실시예 3의 고분자량의 결정성 폴리카보네이트는 축합중합 반응을 실시하지 않고 고상중합 반응을 실시한 종래공정에 따라 제조한 비교예 1 또는 2의 고분자량의 결정성 폴리카보네이트와 비교하여 중량평균분자량이 1.8~2.6 배 증가(10 시간 고상중합 반응 결과)함을 확인할 수 있었다. 또한, 동일 분자량의 폴리카보네이트 제조시간이 1/3~1/5로 단축되었으며, 종래의 고상중합 공정으로는 10 시간 이내에 얻을 수 없었던 100,000 g/mol 이상의 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 10 시간 내에 제조할 수 있었고, 종래공정에 의해 고상중합을 10 시간 실시하여 수득할 수 있었던 중량평균분자량이 40,000g/mol의 폴리카보네이트 수지를 1 시간 30 분 이내에 제조할 수 있었다.

【발명의 효과】

<94> 본 발명의 제조방법은 축합중합 과정을 실시하여 에스테르 교환반응으로 수득한 폴리카보네이트 프리폴리머, 중합도 3 미만의 반응부산물의 말단기, 및 미반응 디아릴카보네이트 내에 존재하는 아릴카보네이트의 물분율을 낮춤으로써 고상중합 후 폴리카보네이트의 분자량 증가를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 사출 및 압출용으로 사용가능한 중량평균분자량이 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트를 종래의

020020030000

출력 일자: 2003/6/4

공정 시간의 $1/3 \sim 1/5$ 시간 내에 제조할 수 있다. 또한 본 발명은 유독물질인 포스젠을 사용하지 않아 위험성이 없으며, 품질 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 있어서,

- a) 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물을 용융 및 에스테르 교환반응하여 중량평균분자량이 1,500~15,000 g/mol인 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 저분자량의 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 축합중합하여 중량평균분자량이 20,000~30,000 g/mol인 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트를 용매유도 결정화 방법으로 결정성 폴리카보네이트로 제조하는 단계; 및
- d) 상기 c)단계의 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 중량평균분자량이 35,000~200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 b)단계의 축합중합 반응이 에스테르 교환반응 후 미반응 상태로 존재하는 디알킬(아릴)카보네이트 및 중합도 3 미만의 저중합도 반응부산물을 0~50 mmHg의 감압

하, 또는 적어도 $0.1 \text{ Nm}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ 양의 질소 주입으로 제거하면서 실시되는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 b)단계의 축합중합이 로테이팅 디스크 반응기(rotating disk reactor), 로테이팅 케이지 반응기(rotating cage reactor), 및 섀펠름 반응기(Thin film reactor)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반응기에서 실시되는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 b)단계에서 제조된 중분자량의 비결정성 폴리카보네이트의 디아릴카보네이트와 아로마틱 하이드록시 화합물의 몰비(r)가 $0.9901 \leq r < 1.000$ 의 범위인 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

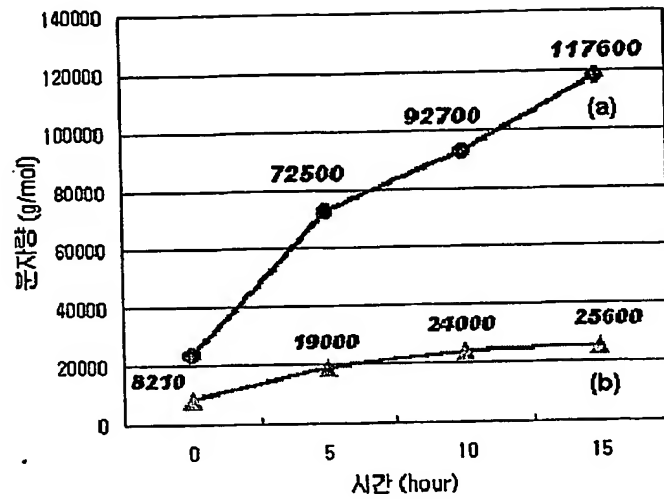
【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 d)단계의 고상중합이 최대한 2 시간 내에 실시되는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【도면】

【도 1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.